Page Fort



(h) Veröffentlichungsnummer: 0128439

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- Veröffentlichungstag der Patentschrift: 87,01,88
- ② Anneidenummer: 84106038.7
- 23 Anmeldetag: 28,85,84

60

(mt.ca.: C22B 11/04, C01 G 5/00, C01 G 7/00, C01 G 55/00, C22B 3/00

- Verfahren zur Ritinkgewinnung von Edelmetellen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente aus der bei der Cerbonylierung von Methylasetal und/oder Dimethylether enfallenden verunreinigten Katalysaloriösung.
- (iii Priorità): 08.06.83 DE 3820630
- Ver

 öffentlichungstag der Anmeldung: 19.12.84 Patentblett 84/51
- Bekannimachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 97.91.88 Patentblatt 88/1
- Senannte Vertragastaaten.
 AT BE CH DE FR GB IT LINL

 Entgegenhaltungen:
- EP A 0 020 926 EP - A - 0 073 342 EP - A - 0 073 342 EP - A - 0 073 97 DE - A - 2 262 962 FR - A - 2 308 421 FR - A - 2 308 398 US - A - 3 420 878
- FR A 2 305 398 US - A - 3 323 398 US - A - 3 531 342 US - A - 3 996 622 US - A - 4 340 569

- (3) Patentinhaber: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)
- Erfinder: Erpsnbach, Hefnz, Dr., Oberbuschweg 22, D-5008 Rain 50 (DE)
 Erfinder: Gehrmann, Kleus, Dr., Geschwister-Scholi-Strasse 32, D-5042 Ertistadt (DE)
 - Geschwister-Scholf-Strasse 32, D-5842 Ertistadt (DE) Erfinder: Lork, Winfried, Slegfried-von-Westerburg-Strasse 14, D-5842 Erftstedt
 - (DE) Erlinder: Prinz, Peter, von-Geyr-Ring 104, D-5030 Hürth (DE)

Annextung: Innexhalb von naum Monntein nach der Bekanntnachung des F\(\text{finesisses}\) auf die Erteilung der sonzol\(\text{sichen}\) betannt zu runglischen Patent f\(\text{sichen}\) betannt zu begr\(\text{finesisses}\) auf die Erteilung der erteilte europlaschen Patent Bernpruch erleigenr. Der Einspruch ein die sonzeite unt zu begr\(\text{finesisses}\) betannt Zugen der erfellte europlaschen Patent Burenpachseite antiget zu begr\(\text{finesisses}\) betannt Zugen der erfellte europlaschen Betannt zu begr\(\text{finesisses}\) betannt zu begr\(\text{finesi

Rewargenharratent combingte interesterral (Factor EPGO) 200129 ignormation Cactain (particularities interestem

Page 2 of 6

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Edelmetallen der Grunne Vill des Periodensystems der Elemente aus der bei der Carbonylierung von Methylacetat und/oder Dimethylether anfallenden verunreinigten Katalysatoriösung, welche Carbonylkompiexe dieser Edelmetalle, organische Verbindungen der Stickstaffaruage und/oder Salze der Alkalimetelle, Erdalkalimetalle, des Chroms, Eisens, Cobalts oder Nickels als Promotoren, undestillierbare organische Verunreinigungen sowie Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Ethylidendiacetat enthält, wobei man die flüchtigen Bestandteile aus der Katalysatoriösung abdestilliert und den verbleibenden Destiflationsrückstand mit Wasser behandelt, wobei der Edelmetall-Carbonyl-Komolex zusammen mit den oganischen Verunreinigungen ausgefällt und von der wässrigen Phase abgetrennt wird, während der Promotor in Lösung geht und in bekannter Weise zurückgewonnen wird.

Zur Durchführung von Hydroformyllerungsund Carbonylerungsverfahren wird als Edelmetallktatalysater Rhodium in Form viellähitiger komplexer Verbindungen eingesetzt, weshalb in der Literatur über die Rückgewinnung von Rhodium bzw. Reinigung von Rhodiumkomplexen aus mit Rückstünden verunreinigten Katalysatorsystemen bzw. Destillstionsscimpfen dieser angeführten Roektivoner berichtet wird.

Die EP-A-O 100 37 beschreibt die Rückgewinnung von Mietzlien, vorzugsweise aus der Reinhe der Übergangsmetalle der 1. und 8. Gruppe des Periodensystems der Elemente, aus finen Verbindungen mit Hilfe einer Substanz, die entstanden ist drunft Resktion eines Allsalimetalls oder Alkaihydroxidis mit einem Polyglykol oder Polyglykolmonoslikvelther der Formel

worin R, R¹ und R³ u.s. H oder niederes Alky the deuten, während n = 2-400 und x = mindestes, 2, in Gegenwart von Sauerstoff. Bevorzugt siens Substanz der Formel HO- (1-H₂--GH₂), H mit einem durchschnittlichen Mielekulargewicht von 100 bis 2000, Auf Seite S, Zeiten 1-3 GFP-A-O 100 797 ist ausgesagt, dass flüsslige GFP-A-O 100 797 ist ausgesagt, dass flüsslige GFP-pen verethert sind, die gewünschte Reaktivität nicht entfalse.

Das in der DE-OS 2.262.852 beschriebene Verfahren zur Abscheidung von Rhodium usst Phi-Carbonylkomplexe enthaltenden Lösungen und Überführen des stageschiedenen Rhodiums in lösliche Rh-Carbonylkomplexe genügt nicht den Voraussetzungen, die en ein wirtschaftlich nach behaltendes Verfahren gestellt werden. Bei diesem Verfahren werden die Rh-Carbonylkomplexe ent-Verfahren werden die Rh-Carbonylkomplexe ent-

haltenden Reaktionslösungen mit Wasserstoff in Gegenwart von Trägerstoffen bei Temperaturen von 25° bis 300°C und unter Drücken von 1 bis 700 ber behandelt, wohei sich das Rhodiem auf dem Trägerstoff absetzt. Nach Abtrennen der Reaktionslösung wird das niedergeschlagene Rhodium durch Behandeln mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Lösemitteln und Verbindungen, die Kohlenmonoxid als Liganden ersetzen können, unter erhöhler Temperatur und erhöhlem Druck wieder in tösliche Rhodjum-Carbonylkomplexe überführt. Hierbei wird das Rhodium im Durchschoitt nur zu 98%, höchstens zu 99,9%, auf dem Träger niedergeschlagen. Das Ablösen des Rhodiams vom Träger zu einem löslichen Bh-Carbonvikemplex wird trotz des hohen Druckes van ca. 700 bar nur zu höchstens 84,4% erreicht. Demit beträgt die Gesamtausbeute an zurückgewonnenem Rhodium bestenfalls 84,3%, was bei den hohen Rhodiumpreisen wirtschaftlich night zu vertreten ist. Ein weiterer grosser Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass der Trägerstoff mit 0.8 bis 5% Palladium dotiert ist. De Palladium auch Carbonylkomplexe bildet, wird beim Ablösen des Rhodiums auch Palladium vom Trägerstoff entfernt.

atoff entfernt.

Die DE-OS 3 208 060 und DE-OS 3 208 061 beschreiben Verfahren zur Rückgewinnung von Edelmetallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente aus den bei edelmetallikatischen Aufschanden Rückständen. Nach Abtrennen der flüchtigen Bestohtelle unter vermindertem Druck wird des Rhodfum durch Behandeln des verbielbenden Kückständen mit Annien, vorzugsweise primären alliphutischen Aminen oder Hydrazin, freigestatt und anechliessend durch Extraktion mit wässrigen Heilogensäuren und ggf. Ethylendimintetrenssissaliere adwonnen.

Ommoreassigsuire gewomen.

Die Wirkung der Behandlung mit einem Amin soll durch Vorbehandlung der unter verminderen Druck erhaltense Rückstände mit einem Alkanol, insbesonders Methanol, und anschliesender Einengung unter Vakuum noch beser sein. Die Ausheute an gewinnberem Rhodium wird mit wenigstens 198% angegeben. Beide Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, dass as im Verland einer längeren Bertiebsperiode zu Anreicherungen von hochpolymeren Verbindungen kommen kann. Darüber hinass umfässen belde Verfahren mehrere Stufen und erscheinen deshalb weniger wirtschaftlich.

Einen anderen Weg der Reinigung und Rückgewinnung der hei der Carbonyleisrung von Mehylacetat und/oder Dimethyleiher anfallenden verunreinigten Katalysatorlösungen beschreiten die Verfahren der IDE-OS 3 134 347 und 3 134 350. In beiden Rällen werden zunächst die fühörligen Beatannteile aus der verunreinigten Katalysatorlösung entfernt. Gemäss DE-OS 3 134 347 erfolgt die Entfernung der organischen Verunreinigungen aus dem verbleibenden Rückstand durch Extraktion mit alliphistischen Erhern. Gemäss DE-OS 3 134 350 wird der Rückständ nach Abtrennen der fülloftigen Bestandteile zunächst mit Hilfe von

4

Wasser in den wasserlöslichen organischen Promoter und in ein wasserunlösliches Gemisch aus Rhodiumearbonylkomplex und organischen Verunreinigungen aufgetrennt. Aus dem wasserunlöslichen Rückstand werden sodann unter Verwendung aliphatischer Ether die organischen Verunreinigungen herausgelöst. In beiden Fällen bleibt der Edelmetall-Carbonyl-Komplex erhalten und gelangt wieder in den Reaktionskreibur, während die gebildeten Rückstände jeweils aus der Etherphase söllert werden. Die Rhodiumbzw. Edelmetallüsbette erreicht Werte zwischen 98.8 und 99.6%.

Beide Verfahren lassen die Möglichkeit zu, dass sich nach mehrfacher Rückführung des gereinigten Katalysators in den Carbonylierungsprozess Verbindungen anreichem können, die aus der zur Reinigung aufbereiteten Katalysatorlösung mit aliphatischen Ethern nicht mehr extrahierbar sind.

Die vorliegende Erfindung umgeht die bisher aufgezeigten Nachteile und beschreibt ein Verfahren, das es mit Hilfe thermisch-extraktiver Methoden ermöglicht, den bei der Carbonylierung von Methylacetat und/oder Dimethylether eingesetzten und im Laufe des Prozesses verunreinigten Katalysatorkomplex so aufzuarbeiten, dass unter Extraktion der undestillierbaren organischen Verunreinigungen mit Ethylenglykoldialkylethern der Form R(OC2H4)n-OR (n = 1-4) das Edelmetall der Gruppe VIII in elementarer Form ausfällt und mit Ausbeuten von > 99,8%, bezogen auf eingesetztes Edelmetall, zurückgewonnen wird. Überraschenderweise fällt bei dieser Reinigungsmethode aus der Ethylenglykoldialkyletherphase das Edelmetall in elementarer Form aus und bleibt in dem organischen Lösemittel ungelöst, während selbst hochpolymere organische Verunreinigungen extrahiert werden und in Lösuna aehen.

Im einzelnen ist das Verfahren der Erfindung nunmeh rädurch gekennzeichnet, dass man aus dem abgetrennten, mit organischen Polymeren verunreinigten Edelmetall. Carbonyl-Komplex durch Behandeln mit Ethylenglykoldialkylethern der Formel R.OCH2-CH3, D-0R. wobei n = 1-4 und R. gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1-6 C-Atomen bedeutet, bei Temperaturen von 150° bis 300°C die Edelmetalle in elementarer Form freisetzt und durch Filtration gewinntt, während die organischen Verunreinigungen im Lösemittel verbieiben und nach Abdestilleren und Rückgewinnung des Lösemittels entfernt werden.

Das Verfahren der Erfindung kann weiterhin bevorzugt und wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, dass man

- a) die Behandlung des abgetrennten verunreinigten Edelmetall-Carbonyl-Komplexes mit Ethylenglykoldialkylether bei Temperaturen von 210–250°C vornimmt.;
- b) je Gewichtsteil verunreinigten Edelmetall-Carbonyl-Komplexes 5 bis 30 Gewichtsteile Ethylenglykoldialkylether einsetzt;

 c) die W\u00e4rmebehandlung des verunreinigten Edelmetall-Carbonyl-Komplexes mit Ethylenglykoldialkylether unter Zusatz von Wasserstoff oder Synthesegas (H₂ + CO) vornimmt;

d) die Wärmebehandlung des verunreinigten
Edelmetall-Carbonyl-Komplexes unter einem
Druck von 1 his 50 har durchführt.

Als Ethylenglykoldimethylether werden bevorzugt Triethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether und Diethylenglykol-n-butylt-butylether eingesetzt. Es können aber auch Gemische verschiedener Ethylenglykoldialkylether verwendet werden.

Zur Herkunft der verunreinigten Katalysatorlösung ist zu sagen, dass die aus einem Carbonylierungsreaktor abfliessende Reaktionsmischung destillativ in die gewinschten Enderprodukte, besonders Esigsäureanhydrid, Essigsäure und/ oder Ethylidendiacetat, und nichtumgesetzte, im Kreislauf geführe Ausgangsstoffe einerseits sowie die als Sumpfprodukt anfallende Katalysatoriosung andererseits aufgetennt wird. Ein Teilstrom dieser mit der Zeit verunreinigten Katalysatoriösung wird aus dem Kreislauf der Katalysatoriosung entnommen und destillativ, vorzugsweise ein 70-130°C und 0.2-100 mbar, von den flüchtigen Bestandteilen wie Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Ethylidendiacetat befreit.

Die verunreinigten Katalysatorlösungen enthalten als Edelmetalle im allgemeinen Rhodium, Iridium, Palladium und/oder Ruthenium, die als Carbonylkomplexe wie z.B. [CH₂P(C₂H₃)₃Rh (COI)₆ oder CH₂P(C₂H₃)₃Rh(CO)₁-yorliegen.

Die Katalysatoriösungen enthalten ferner als organische Promotoren bevorzugt einen oder mehrere der folgenden heterocylischen aromatischen Stickstoffverbindungen oder Organophosphorverbindungen:

 N-Methylpyridiniumjodid, N.-Dimethylimidazoliumjodid, N-Methyl-3-picoliniumjodid, N-Methyl-2,4-lutidiniumjodid, N-Methyl-3,4-lutidiniumjodid, N-Methyl-chinoliniumjodid.

 Tri-n-butyl-methyl-phosphoniumjodid, Trioctyl-methyl-phosphoniumjodid, Trilaurylmethyl-phosphoniumjodid, Triphenyl-methylphosphoniumjodid.

Als anorganische Promotoren können insbesondere die Acetate und Jodide, aber auch die Bromide, Chloride, Nitrate oder Sulfate der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, sowie von Chrom, Fisen, Cohalt oder Nickel dienen.

Der verbleibende Destillationsrückstand wird sodann zweckmässig unter Rühren in Wasser eingetragen und vorzugsveise auf 40-80°C erwärmt. Je Gewichtsteil Destillationsrückstand setzt man bevorzugt 10 bis 100 Gewichtsteile Wasser ein. Der Anteil des Destillationsrückstandes an Promotor löts sich dabei in der Wasserphase auf, während der Edelmetall-Carbonyl-Komplex mit den bei der Reaktion gebildeten undestillierbaren organischen Verrunreinigungen ungelöst bleibt. Der in der Wasserphase unlösil-

che Rückstand wird ahfiltriert und einer Wärmebehandlung, agf, unter Zusatz von Wässerstoffoder Synthesegas, in einem Ethylenglykoldialkylether der Fornal RIOC,H₃D-78 (n = 1-4) bet. 230°C unterzogen. Neben der Auffäsung der organischen Verunreinigungen aus dem wasserunlöslichen Rückstand wird dabei auch der Edelmetall-Carbonyl-Komplex zersetzt, so dass es zeeinem Ausfall von elementarem Edelmetal kind kommt. Das Edelmetall wird abfiltriert und nan nach geeigneter Behandlung dem Carbonylierunsprozess wieder zuseffbrit verden.

Die im Ethylenglykoldialkylether gelösten undestillierbaren organischen Verunreinigungen werden nach Abdestillieren des Ethylenglykoldialkylethers z.B. in einer Verbrennungsanlage vernichtet. Der Ethylenglykoldialkylether kann erneut zur Edelmetallrückgewinnung verwendet werden.

Das Verfahren der Erfindung kann sowohl in kontinuierlicher als auch diskontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt werden.

Beispiel 1

Dem aus Essigsäureanhydrid, Essigsäure, Ethylidendiacetat. Rhodium-Carbonylkomplex $(LRh(CO)_2J_2; L = CH_3P(CH_2CH_2 CH_2CH_3)_3, Tri-n$ butylmethylphosphoniumjodid als organischem Promotor und undestillierbaren organischen Verunreinigungen bestehenden Katalysatorkreislauf der Dimethylethercarbonylierung werden 200 g Katalysatorlösung entnommen. Diese Lösung wird unter einem Druck von höchstens 0,4 mbar und bei einer Blasentemperatur bis zu 120°C in 33.6 g (16.8 Masse-%) Destillat (Zusammensetzung: 46,1 Masse-% Essigsäure, 52,4 Masse-% Essigsäureanhydrid, 1,5 Masse-% Ethylidendiacetat) und 166,4 a Destillationsrückstand mit 1,95 a Rhodium und 137,9 g Tri-n-butylmethylphosphoniumjodid (= 5,97 Masse-% Rh-Carbonylkomplex und 68,95 Masse-% TBMPJ, berechnet auf 200 g Katalysatorlösung) aufgetrennt. Der Destillationsrückstand wird zermörsert und unter starkem Rühren in 4 Liter Wasser von 20-25°C eingetragen. Nach 30 Minuten wird die Suspension unter weiterem Rühren auf 70°C erwärmt. Nach einer Gesamtzeit von 1,5 Stunden wird der verbleibende Rückstand über eine Nutsche filtiert, mit Wasser nachgewaschen und anschliessend bei 120°C und höchstens 1 mbar Druck getrocknet. Die Auswaage ergibt 28,5 g, ihre Analyse 1,95 g Rhodium. Aus der Wasserphase wird in bekannter Weise durch Abdampfen des Wassers bei Blasentemperaturen bis zu 120°C und höchstens 1 mbar Druck Tri-n-butylmethylphosphoniumiodid in einer Menge von 137,5 g (99,7%, berechnet auf den Einsatz) zurückgewonnen.

Der wasserunlösliche Rückstand wird zur weiteren Aufarbeitung in 3 gleiche Portionen aufgeteilt.

9,5 g des wasserunlöslichen Rückstandes werden mit 190 g Triethylenglykoldimethylether versetzt und unter Rühren 5 Stunden auf 220°C erwärmt. Anschliessend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und fütriert. Dabei werden nach dem Trocknen im Filter 0,856 g eines Rückstandes mit 98,9 Masse-% Rhodium erhalten, woraus sich eine Rh-Ausbeute von 98,9%, bezogen auf eingesetztes Rhodium errechnet. Die gewonnene Filtratmenge von 198 g wird an einem Rotationsverdampfer in 189 g Destillat und 8,5 g Rückstand aufgetrennt. Das Destillat besteht aus wiederverwendbarem Triethylenglykoldimethylether, während im zu verwerfenden Destillationsrückstand die organischen Polymeren mit einem Anteil von 0,2 Masse-% Rhodium, bezogen auf Rh-Einsatz, verbleiben.

Der aus Rhodium bestehende Filtrationsrückstand kann dem Carbonylierungsprozess nach geeigneter Behandlung wieder zugeführt werden.

Beispiel 2

9.5 g des gemäss Beispiel 1 gewonnenen wasserunlöslichen Rückstandes werden mit 150 g Triethylenglykoldimethylether versetzt und unter Rühren und Einblasen von 3 I/h Synthesegas (50 Vol% Wasserstoff, 50 Vol% Kohlenmonoxid) 3 Stunden auf etwa 220°C erwärmt, Danach wird der Ansatz auf 20°C abgekühlt und filtriert. Es werden 0,656 g Filterkuchen mit 99 Masse-% Rhodium (= über 99,9% Rh-Ausbeute bezogen auf den Rh-Einsatz) und 158 g Filtrat erhalten. Das Filtrat wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter einem Druck von höchstens 1 mbar und einer Badtemperatur von etwa 120°C in 149 g Triethylenglykoldimethylether und 8,5 g Rückstand zerlegt. Das als Filterkuchen gewonnene Rhodium wird dem Carbonylierungsprozess wieder zugeführt, während der Rückstand mit den undestillierbaren organischen Verbindungen aus dem Prozess entfernt wird.

Beispiel 3

9,5 g des gemäss Beispiel 1 gewonnenen wasserunlöslichen Rückstandes werden mit 210 g Diethylenglykoldimethylether in einen Autoklaen aus korrosionsbeständigem Edelstahl eingewogen und mit einem Wasserstorffdruck von 10 bar überlagert. Anschliessend wird 5 Stunden auf 230 bis 240°C erwärmt, wobei sich im Autoklaven ein Druck von 20 bis 25 bar einstellt.

Nach dem Abkühlen wird entspannt und das aus dem Aukükaven enttommene Produkt filtriert. Nach dem Trocknen verbleibt im Filter ein Rückstand von 0,657 g. Die Änalyse ergibt einen Hr. Gehalt von 98,9%, woraus sich die Ausbeute an zurückgewonnenem Rhodium zu über 99,9% errechnet. Die Destillation des Filtrats (218 g) liefert 8,5 g Rückstand und 209,5 g Diethylenglykoldimethylether.

Beispiel 4 Dem aus Rhodium-Carbonylkomplex (L₂Rh(CO)J₅;

$$L = \begin{pmatrix} \Phi & -CH_3 \\ N & -CH_3 \end{pmatrix},$$

N,N-Dimethylimidazoliumjodid als organischem Promotor, undestillierbaren organischen Verunreinigungen, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Ethylidendiacetat bestehenden Katalysatorkreislauf der Methylacetat-Carbonylierung werden 200 g Katalysatorlösung entnommen. Diese Lösung wird unter einem Druck von höchstens 2 mbar und bei einer Blasentemperatur bis zu 120°C in 42 g (21.0 Masse-%) Destillat (48,3 Masse-% Essigsäure, 51,2 Masse-% Essigsäureanhydrid, 0.5 Masse-% Ethylidendiacetat) und 158,0 g Destillationsrückstand mit 1,8 g Rhodium (= 8,13 Masse-% Rh-Carbonylkomplex und 65,6 Masse-% DMIJ, berechnet auf 200 g Katalysatorlösung) zerlegt, Der Destillationsrückstand wird unter kräftigem Rühren in 4.5 I Wasser eingetragen; anschliessend wird diese Suspension auf etwa 70°C erwärmt und 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Der verbleibende Rückstand wird filtriert, mit Wasser nachgewaschen und bei 120°C/2 mbar getrocknet. Die Auswaage ergibt eine Rückstandsmenge von 32,8 g mit einem Rh-Gehalt von 5,49% (= 1,8 g). Zur Freisetzung des Rhodiums wird der gesamte Rückstand mit 550 g Triethylenglykoldimethylether versetzt und unter Einleiten von 4 I/h Wasserstoff 3 Stunden auf einer Temperatur von 220°C gehalten. Nach Abkühlen und anschliessender Filtration werden 1.82 a Filterrückstand mit einem Rh-Gehalt von 98,7 Masse-% gewonnen. Die Ausbeute an zurückgewonnenem Rhodium beträgt 99,8%. Die Destillation des Filtrats (580 g) liefert 30,5 g Rückstand und 549 g Triethylenglykoldimethylether.

Beispiel 5

Rhodium-Carbonylkomplex Dem aus (LiRh(CO)₂J₂), Lithiumjodid und Lithiumacetat als anorganischen Promotoren und undestillierbaren organischen Verunreinigungen bestehenden Katalvsatorkreislauf der Methylacetatcarbonylierung werden 200 g Katalysatorlösung entnommen und unter vermindertem Druck von höchstens 2 mbar sowie einer Blasentemperatur von bis zu 120°C von den destillierbaren Anteilen befreit, Dabei werden 144,4 g (72,2 Masse-%) Destillat (39,3 Masse-% Essigsäure, 58,6 Masse-% Essigsäureanhydrid, 2,1 Masse-% Ethylidendiacetat) und 55,6 g (27,8 Masse-%) Destillationsrückstand mit 1,72 g Rhodium erhalten. Der Destillationsrückstand wird unter Rühren in 1500 g Wasser eingegeben und danach 1 Stunde auf 60-70°C erwärmt. Der verbleibende Rückstand wird nach Filtration bei 120°C/2 mbar getrocknet und mit 21,0 g ausgewogen (Rh-Gehalt 8,2 Masse-%). Zur Freisetzung des Rhodiums wird der gesamte Rückstand mit 350 g Diethylenglykol-nbutyl-t-butyl-ether unter Einleiten von 5 l/h Synthesegas 4 Stunden bei 230°C behandelt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, wobei 1,738 g Filterrückstand mit einem Rh-Gehalt von 98,8 Masse-% erhalten werden. Die Ausbeute an wiedergewonnenem Rhodium beträgt 99,9%. Das Filtrat (388 g) liefert bei der Destilation 18 g Rückstand und 349,5 g wieder verwendbaren Diethylenglykolı-n-butyl-t-butyl-ether.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Edelmetallen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente aus der bei der Carbonylierung von Methylacetat und/oder Dimethylether anfallenden verunreinigten Katalysatorlösung, welche Carbonylkomplexe dieser Edelmetalle, organische Verbindungen der Stickstoffgruppe und/ oder Salze der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, des Chroms, Eisens, Cobalts oder Nickels als Promotoren, undestillierbare organische Verunreinigungen sowie Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Ethylidendiacetat enthält, wobei man die flüchtigen Bestandteile aus der Katalysatorlösung abdestilliert und den verbleibenden Destillationsrückstand mit Wasser behandelt, wobei der Edelmetall-Carbonyl-Komplex zusammen mit den organischen Verunreinigungen ausgefällt und von der wässrigen Phase abgetrennt wird, während der Promotor in Lösung geht und in bekannter Weise zurückgewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem abgetrennten, mit organischen Polymeren verunreinigten Edelmetall-Carbonyl-Komplex durch Behandeln mit Ethylenglykoldialkylethern der Formel R(-OCH2-CH2)n-OR, wobei n = 1-4 und R gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1-6 C-Atomen bedeutet, bei Temperaturen von 150°C bis 300°C die Edelmetalle in elementarer Form freisetzt und durch Filtration gewinnt, während die organischen Verunreinigungen im Lösemittel verbleiben und nach Abdestillieren und Rückgewinnung des Lösemittels entfernt werden.

 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung des abgetrennten verunreinigten Edelmetall-Carbonyl-Komplexes mit Ethylenglykoldialkylether bei Temperaturen von 210° bis 250° Cvornimmt.

 Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man je Gewichtsteil verunreinigten Edelmetall-Carbonyl-Komplexes 5 bis 30 Gewichtsteile Ethylenglykoldialkylether einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wärmebehandlung des verunreinigten Edelmetall-Carbonyl-Komplexes mit Ethylenglykoldialkylether unter Zusatz von Wasserstoff oder Synthesegas (H₂+CO) vornimmt.

 Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wärmebehandlung des verunreinigten Edelmetall-Carbonyl-Komplexes unter einem Druck von 1 his 50 bar durchführt.

Claims

 Process for recovering noble metals belonging to group VIII of the Periodic System of the elements from a contaminated catalyst solution originating from the carbonylation of methyl acetate, and/or dimethylether, the catalyst solution containing carbonyl complexes of these noble metals, organic compounds of the nitrogen group and/or salts of the alkali metals, alkaline earth metals, chromium, iron, cobalt or nickel as promoters, and undistillable organic contaminants as well as acetic acid, acetic anhydride and ethylidene diacetate, wherein the volatile constituents are distillatively removed from the catalyst solution and the remaining distillation residue is water-treated whereby the noble metal/carbonyl-complex is precipitated together with the organic contaminants and is separated from the aqueous phase, whilst the promoter is dissolved and recovered in known manner, which comprises; setting free the noble metals in elemental form by subjecting the noble metal/carbonylcomplex separated and contaminated with organic polymers at temperatures of 150°C to 300°C to treatment with an ethyleneglycoldialkylether of the formula R(-OCH2-CH2),-OR, in which n stands for a number of 1 to 4 and R stands for identical or different alkyl groups having from 1 to 6 carbon atoms, and recovering the noble metals so set free by filtration and, after distillative removal and recovery of the solvent, removing the organic contaminants retained in the solvent.

9

- 2. Process as claimed in claim 1, wherein the separated and contaminated noble metal/carbonvl-complex is treated with the ethyleneglycoldialkylether at temperatures of 210° to 250°C.
- 3. Process as claimed in claim 1 or 2, wherein 5 to 30 parts by weight ethyleneglycoldialkylether are used per part by weight contaminated noble metal/carbonyl-complex.
- 4. Process as claimed in any of the preceding claims, wherein the contaminated noble metal/ carbonyl-complex is heat-treated with the ethyleneglycoldialkylether with addition of hydrogen or synthesis gas (H₂ + CO).
- 5. Process as claimed in any of the preceding claims, wherein the contaminated noble metal/ carbonyl-complex is heat-treated under a pressure of 1 to 50 bars.

Revendications

- Procédé de récupération de métaux nobles appartenant au groupe VIII de la Classification Périodique des Eléments à partir de la solution catalytique contaminée obtenue lors de la carbonylation de l'acétate de méthyle et/ou de l'éther diméthylique, contenant des complexes carbonyles de ces metaux nobles, des composés organiques du groupe de l'azote et/ou des sels des métaux alcalins, des métaux alicalino-terreux, du chrome, du fer, du cobalt ou du nickel comme promoteurs et des impuretés organiques non distillables ainsi que de l'acide acétique, de l'anhydride acétique et du diacétate d'éthylidène, les constituants volatils étant éliminés de la solution catalytique par distillation et le résidu de distillation retenu étant traité par l'eau avec précipitation du complexe métal noble-carbonyle conjointement avec les impuretés organiques et ensuite sépare de la phase aqueuse, tandis que le promoteur est dissous et ensuite récupéré de manière habituelle, caractérisé en ce que l'on traite le complexe metal noble-carbonyle contaminé par des polymères organiques et séparé par des éthers dialkyliques d'éthylèneglycol répondant à la formule R(-OCH2-CH2)n-OR, dans laquelle n représente un nombre de 1-4 et R représente des groupes alkyles en C1-C8 identiques ou différents, pour en libérer, à des températures de 150-300°C. les métaux nobles sous forme élémentaire et les récupérer par filtration, tandis que les impuretés organiques restent dans le solvant et sont éliminées après distillation et recupération du solvant. 2. Procédé selon la revendication 1. caracté-
- risé en ce que l'on soumet le complexe métal noble-carbonyle contaminé et séparé au traitement par les éthers dialkyliques d'éthylèneglycol à des températures de 210-250°C.
- 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise 5-30 parties en poids d'éther dialkylique d'éthylènegivol par partie en poids de complex métal noble-carbonyle contaminé.
- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on soumet le complexe métal noble-carbonyle contaminé au traitement à chaud par l'éther dialkylique d'éthylèneglycol avec addition d'hydrogène ou de gaz de synthèse (H2+CO).
- 5. Procédé selon l'une des revendications précèdentes, caractérisé en ce que l'on soumet le complexe métal noble-carbonyle au traitement à chaud sous une pression de 1-50 bars.

55